

УДК 550.42 : 546.4./7 : 631.4 (477)

Н.О. Крюченко¹, Е.Я. Жовинський¹, О.А. Андрієвська²

¹ Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення
ім. М.П. Семененка НАН України
03680, м. Київ-142, Україна, пр. Акад. Палладіна, 34
E-mail: nataliya-kryuchenko@mail.ru; zhovinsky@ukr.net

² Гімназія 109 ім. Т.Г. Шевченка
01011, м. Київ, Україна, вул. П. Мирного, 24
E-mail: andrlena@yandex.ru

ФОРМИ ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ-ІНДИКАТОРІВ У ПОВЕРХНЕВИХ ВІДКЛАДАХ НАД РУДОПРОЯВАМИ ПОЛІМЕТАЛІВ

Наведено результати математичного та термодинамічного моделювання існування різноманітних форм хімічних елементів у розчинах поверхневих відкладів (грунтів) за різних кислотно-лужних умов. Визначено, що переважною формою знаходження міді та свинцю в зоні гіпергенезу за $\text{pH} < 6$ є катіонна (рухома), для цинку ця форма властива за $\text{pH} < 7,5$. У лужних умовах переважними формами існування металів у ґрунтових розчинах є нерозчинні карбонатна та гідроксильна. На прикладі Прутівського, Родіонівського та Крутобалкінського рудопроявів міді на території Українського щита встановлено, що у слаболужних умовах, коли рухомі форми рудного елемента (міді) не можуть існувати, локальні сольові ореоли над рудопроявом утворюють катіонні форми інших металів (Zn, Pb тощо). Це дозволяє використовувати їх у таких фізико-хімічних умовах як елементи-індикатори. Розроблено технологію контрастування сольових ореолів за рухомими катіонними формами елементів-індикаторів. Визначення їх у ґрунтовому розчині поверхневих відкладів (опідзолених, глинистих, звичайних чорноземів) здійснюється шляхом додавання $0,1\text{н HCl}$ і створенням кислотного середовища з $\text{pH} < 6$. Визначено, що найбільшого підкислення для визначення елементів-індикаторів потребують опідзолені чорноземи, для яких характерна наявність органомінеральних колоїдів із високою поглинальною здатністю.

Ключові слова: метали, форми міграції, ґрунти, рудопрояви, елементи-індикатори, кислотно-лужні умови, сольові ореоли.

Вступ. Геохімічним методам належить провідне місце в загальному комплексі пошукових та геологорозвідувальних робіт, спрямованих на виявлення родовищ корисних копалин різних типів. Досягненням теорії та практики геохімічних методів пошуків рудних родовищ стала можливість їх використання як основних для пошуків родовищ глибокого залягання. Найбільш ефективними є пошуки "сліпого" глибокого зруденіння за вторинними сольовими ореолами розсіювання [6]. Це доведено на прикладі багатьох родовищ корисних копалин на території Українського щита (УЩ) та його обрамлення [4, 5].

У зоні гіпергенезу внаслідок хімічного та фізичного вивітрювання вторинні ореоли утво-

рюють мінеральну і безмінеральну форми існування хімічних елементів. Особлива роль при цьому належить безмінеральним формам — розчинам у твердій фазі (ізоморфним і неізоморфним), розчинам у рідкій фазі внутрішньопорідних молекулярних та плівкових вод, істинним і колоїдним розчинам у підземних і поверхневих водах, а також розчинам, колоїдам і металоорганічним сполукам у рослинах [1]. Хоча у безмінеральному стані перебуває лише 1,3—1,4 % всієї маси літосфери, ці форми мають особливе значення для утворення сольових ореолів [6]. Вивчення таких форм знаходження елементів-індикаторів під час пошуків корисних копалин за вторинними сольовими ореолами зруденіння є одним із перспективних напрямів прикладної геохімії.

© Н.О. КРЮЧЕНКО, Е.Я. ЖОВИНСЬКИЙ,
О.А. АНДРІЄВСЬКА, 2016

Об'єктом досліджень слугували вторинні сольові ореоли над рудопроявами та форми знаходження їх елементів-індикаторів.

Методи досліджень: для визначення рухомих форм металів ґрунтів (водні витяжки та з додаванням 0,1н НСl) використовувались атомна абсорбція та іон-селективний. Для встановлення форм міграції металів у сольових ореолах над рудопроявами поліметалів виконано моделювання рівноважного стану природних багатокомпонентних систем за допомогою програми *PHREEQC*, яка дає змогу визначати інтенсивність міграції елементів із врахуванням усіх вірогідних форм і всіх реакцій, які існують у системі. У розрахунках використано значення вільної енергії іонів і нейтральних молекул у розчинах без врахування органічних сполук [8]. Для зіставлення результатів у термодинаміці використовують стандартний стан: $P = 0,1$ МПа і $T = 25$ °С.

Результати та обговорення. Головним завданням літогеохімічних пошуків рудопроявів поліметалів глибинного залягання є виявлення елементів-індикаторів, які в результаті епігенетичних процесів, вилуговування з рудного тіла, дифузії та капілярної міграції до денної поверхні утворюють вторинні сольові ореоли у поверхневих відкладах над рудопроявом [1, 7].

Залежно від фізико-хімічних умов на шляху міграції та особливостей геохімічного бар'єра, елементи-індикатори можуть існувати у різних формах та сполуках. Утворення різних форм хімічних елементів у ґрунтових розчинах залежить від їх мінерального складу та кислотно-лужних умов середовища. Нами розраховано форми міграції елементів, які можуть відігравати роль індикаторів виявлення рудопроявів міді, свинцю та цинку за рН від 3 до 10 (рис. 1).

Мідь. За рН 3—6 основною формою міграції є катіонна Cu^{2+} (100 %); вже за рН 6,5 спостерігається однакова кількість форм Cu^{2+} і $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (по 50 %), зі зростанням значення рН до 7 вміст

Cu^{2+} зменшується до 38 %, а вміст $\text{Cu}(\text{OH})_2$ зростає до 60 %, за рН 8 форма $\text{Cu}(\text{OH})_2$ стає основною (100 %). Зважаючи на те, що гідроксильна форма міді є нерозчинною (менше 0,01 г на 1000 г води), то індикаторною для виявлення рудопроявів є катіонна форма.

Свинець. За рН 3—5 основною формою міграції у розчині є Pb^{2+} (90 %), за рН 6 вміст Pb^{2+} не перевищує 60 %, за збільшення значення рН до 6,5 спостерігається однаковий вміст Pb^{2+} і PbCO_3 (по 40 %), за рН 6,5—9 основною формою стає PbCO_3 (до 90 %). Оскільки карбонатна форма свинцю є нерозчинною, то індикаторною є катіонна.

Цинк. За рН 3—7 основною формою є Zn^{2+} (80 %), за рН 8—9 практично однаковою стає кількість Zn^{2+} , $\text{Zn}(\text{OH})_2$, ZnCO_3 , за рН 9—10 переважає $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (до 80 %). Гідроксильна і карбонатна форми цинку нерозчинні, тож індикаторною також є катіонна.

Над рудопроявами міді УЩ — Прутівським, Родіонівським, Крутобалкінським — відібрано проби поверхневих відкладів та ґрунту і визначено основні індикаторні форми існування хімічних елементів (рис. 2).

Характеристику рудопроявів наведено у таблиці.

Для визначення рухомих форм металів, за якими можна виявляти рудопрояви, під час польових робіт ґрунт відібрано з індикаторного горизонту, в якому переважає органічна складова, що слугує сорбційним геохімічним бар'єром.

Прутівський рудопрояв розташований у південній частині Житомирської області і належить до сульфідно-мідно-нікелевого типу. Він пов'язаний з базит-ультрабазитовою інтрузією ранньопротерозойського віку. Рудні зони із сульфідною мінералізацією приурочені до лежачого ендо- і екзоконтакту інтрузії. Середній вміст елементів, %: нікель — 0,58, мідь — 0,28, кобальт — 0,22 [2]. Найявні також метали плати-

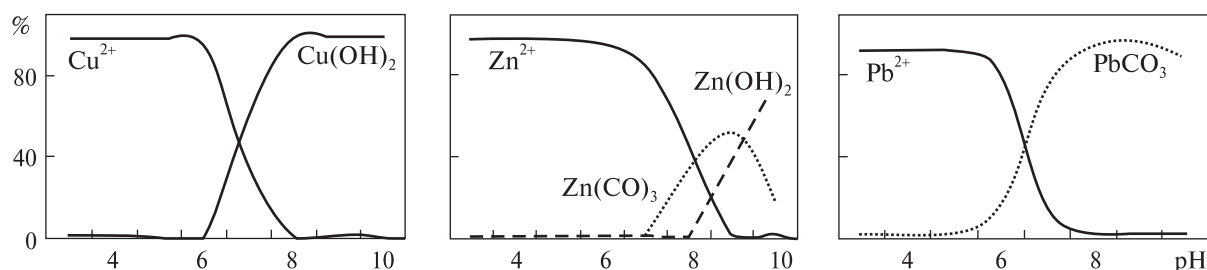


Рис. 1. Розподіл форм міграції Cu, Zn, Pb залежно від рН ґрунтового розчину

Fig. 1. Distribution of forms of migration Cu, Zn, Pb, depending on the pH of the soil solution



Рис. 2. Схема розташування рудопроаяв міді на території УЩ: 1 — Прутівський, 2 — Родіонівський, 3 — Крутобалкінський

Fig. 2. Scheme find occurrences in the territory of USh: 1 — Prutivsky, 2 — Rodionivsky 3 — Krutobalkinsky

нової групи, золото і срібло. Тип ґрунту над рудопроаявом — чорнозем дерново-середньопідзолистий супіщаний (рН ґрунтового розчину — 6,2–6,7). Валовий вміст міді над рудопроаявом становить 60 мг/кг (фоновий — 30 мг/кг), вміст рухомих форм — 12 мг/кг (фоновий — 2 мг/кг), тобто фіксуються висококонтрастні аномалії. Це обумовлено тим, що у слабокислому середовищі мідь мігрує у катіонній формі і буде індикатором зруденіння. Програма розрахунку форм не дає змоги розрахувати форми міграції нікелю, але, за даними [3], за значення рН 7–10 основною формою міграції буде катіонна форма Ni^{2+} , у кислому середовищі переважа-

тимуть форми Ni^{2+} і $NiSO_4$ — вони є розчинними і тому можуть слугувати прямими елементами-індикаторами зруденіння.

Родіонівський рудопроаяв розташований у південній частині Запорізької області (Приазовський мегаблок). Він приурочений до зон екзоконтактів діоритів, яким властиві халькопіритове зруденіння з вмістом міді до 1,51 % та підвищений вміст нікелю, кобальту, хрому, цинку, свинцю [2]. Тип ґрунту над рудопроаявами — чорнозем південний важкосуглинистий і глинистий (рН ґрунтового розчину — 7,2–7,5). Валовий вміст міді у ґрунтах над рудопроаявом — 50 мг/кг (фоновий 30 мг/кг), вміст рухомих форм — 2,5 мг/кг (фоновий 1 мг/кг). У слаболужному середовищі мідь існує у формі $Cu(OH)_2$ та є нерозчинною; свинець — у карбонатній формі (нерозчинний), тобто ці елементи не можуть бути індикаторами зруденіння. Цинк перебуває у катіонній формі, тож він є надійним індикатором зруденіння (вміст рухомих форм цинку 6 мг/кг за фонового 2 мг/кг).

Крутобалкінський рудопроаяв розташований на півночі Дніпропетровської області. Характерна приуроченість мідноколчеданних руд до ультраосновних порід — ультрабазитів, метабазитів. Рудні концентрації міді — 0,5–3,3 % [2]. Відмічено парагенезис міді з нікелем, кобальтом, цинком, молібденом і золотом. Тип ґрунту над рудопроаявом — чорнозем південний важкосуглинистий і глинистий (рН ґрунтового розчину 7,2–7,5). Валовий вміст міді у ґрунтах над рудопроаявом 80 мг/кг (фоновий 50 мг/кг),

Основні форми існування хімічних елементів у ґрунтових розчинах над рудопроаявами міді на території УЩ
The main forms of existence of chemical elements in the soil solution of copper ore in the territory of the USh

Характеристика	Рудопроаяв		
	Прутівський	Родіонівський	Крутобалкінський
Породи, що вміщують зруденіння	Долерити, біотитові мігматити, гнейси, амфіболіти	Біотитові гнейси, сланці, карбонатні, скарнові породи	Основні й ультраосновні (кварц-сульфідний метасоматоз)
Рудний мінерал (асоціація)	Халькопірит (піротин, пентландит, кубаніт)	Халькопірит (галеніт, сфалерит, пірит, піротин)	Халькопірит (пірит, сфалерит, піротин, пентландит, арсенопірит)
Середній вміст Cu, %	0,1–0,5	0,01–1,5	0,5–3,3
Асоціації хімічних елементів	Co, Ni, Fe	Pb, Zn, Fe	Ni, Co, Zn, Mo, Au
рН ґрунтового розчину	6,2–6,7	7,2–7,5	7,2–7,5
Форми існування елементів-індикаторів у ґрунтовому розчині	Cu^{2+} , $Cu(OH)_2$	$Cu(OH)_2$, Zn^{2+} , Pb^{2+} , $PbCO_3$	$Cu(OH)_2$, Zn^{2+}

вміст рухомих форм — 5 мг/кг (фоновий 2 мг/кг). За прямим елементом-індикатором (Cu) визначити аномальні концентрації у поверхневих відкладах неможливо, бо у нейтральному та лужному середовищах форма існування міді — $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (нерозчинна). Форма існування цинку за рН 7,5 — катіонна (50 %) і карбонатна (50 %). Тобто для визначення локальних сольових ореолів міді та цинку необхідно підкислити ґрунтовий розчин до рН < 6 для створення фізико-хімічних умов міграції цих елементів.

Зважаючи на те, що катіонні форми металів є найкращими індикаторами для виявлення рудопроявів поліметалів, необхідно було розробити технологію контрастування сольових ореолів елементів-індикаторів. Оскільки прості катіонні форми хімічних елементів мають найбільше значення для пошуків родовищ поліметалів, доцільно під час виконання аналітичних досліджень, використовувати іон-селективний метод для визначення катіонів (Cu^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}) і аніонів (F^- , Cl^-). Перевага цього методу полягає в тому, що визначення наявних форм можна виконувати й у польових умовах, що значно підвищує ефективність геохімічних робіт і зменшує вартість пошукових.

Для контрастування сольових ореолів і визначення стійких форм металів у поверхневих відкладах нами здійснено експериментальні дослідження. Для цього обрано три різновиди чорноземних ґрунтів — опідзолених, звичайних та глинистих з рН 6,5–8. У ході дослідження до 2 г ґрунту додавали 20 dm^3 дистильованої води, після чого по одній краплі додавали 0,1н НСІ (об'єм краплі — 0,05 dm^3). Результати досліджень наведено на рис. 3.

За результатами експерименту встановлено, що для визначення катіонних форм металів (рН < 6) для різних типів чорноземів необхідно додавати різну кількість кислоти — до опідзолених — 0,4 dm^3 0,1н НСІ, до глинистих — 0,05 dm^3 , до звичайних — 0,2 dm^3 .

Необхідність більшого підкислення опідзолених чорноземів (для переведення металів у катіонну форму) пояснюється тим, що у верхній частині гумусового горизонту відбувається інтенсивне накопичення зольних елементів рослинних залишків і новоутворення органічно-мінеральних колоїдів із високою поглинальною здатністю. Переведення металів в катіонну форму дозволяє одержувати більш контрастні

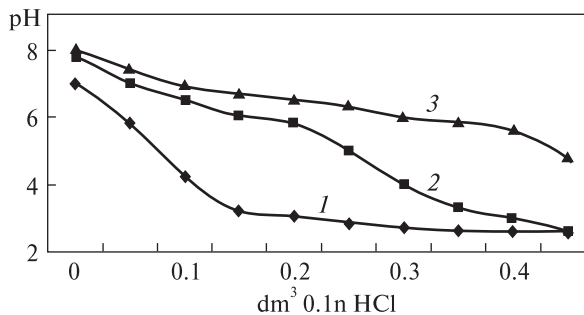


Рис. 3. Графік залежності рН ґрунтового розчину чорноземів від кислотно-лужних умов (кількості 0,1н НСІ): 1 — глинистих, 2 — звичайних, 3 — опідзолених

Fig. 3. Graph of the black earth soil solution pH dependence on acid-alkaline conditions (quantity of 0,1н НСІ): 1 — clayey, 2 — usual, 3 — podzolized

аномалії сольових ореолів елементів-індикаторів над рудопроявами поліметалів.

Висновки. Доведено, що в сольових ореолах провідними для визначення поліметалічного зруденіння є рухомі форми металів. За математичним та термодинамічним моделюванням встановлено існування різних форм металів за зміни кислотно-лужних умов (рН від 3 до 10). Визначено, що переважна форма знаходження міді та свинцю в зоні гіпергенезу за рН < 6 — катіонна, цинку ця форма властива за рН < 7,5. У лужних умовах переважними формами існування металів у ґрунтових розчинах є карбонатна та гідроксильна, які є нерозчинними.

На прикладі Прутівського, Родіонівського та Крутобалкінського рудопроявів міді території Українського щита встановлено, що в слаболужних умовах, коли рухомі форми рудного елемента (міді) не можуть існувати, локальні сольові ореоли над рудопроявом можуть утворювати катіонні форми інших металів (Zn, Pb тощо). Це дозволяє використовувати їх у таких фізико-хімічних умовах як елементи-індикатори.

Розроблена технологія контрастування сольових ореолів за рухомими формами (катіонними) елементів-індикаторів. Їх визначення у ґрунтовому розчині поверхневих відкладів (опідзолених, глинистих, звичайних чорноземів) здійснюється шляхом додавання 0,1н НСІ зі створенням кислотного середовища з рН < 6. Визначено, що найбільшого підкислення для визначення елементів-індикаторів потребують опідзолені чорноземи, яким властива наявність органічно-мінеральних колоїдів із високою поглинальною здатністю.

ЛІТЕРАТУРА

1. Григорян С.В., Морозов И.В. Вторичные геохимические ореолы при поисках скрытого оруденения. — М. : Наука, 1985. — 239 с.
2. Гурський Д.С., Єсипчук К.Ю., Калінін В.І., Куліш Є.О., Нечаєв С.В., Третьяков Ю.І., Шумлянський В.О. Металічні і неметалічні корисні копалини України. У 2 т. : Т. 1. Металічні корисні копалини / Наук. ред. М.П. Щербак, О.Б. Бобров. — К.-Львів : Вид-во Центр Європи, 2006. — 739 с.
3. Жовинський Э.Я., Кураева И.В. Геохимия фтора (прикладное значение). — Киев : Наук. думка, 1987. — 158 с.
4. Жовинський Э.Я., Крюченко Н.О. Подвижные формы химических элементов и их значение при геохимических поисках // Минерал. журн. — 2006. — 28, № 2. — С. 88—93.
5. Крюченко Н.О. Геохімічні пошуки за вторинними сольовими ореолами на території Українського щита // Пошукова та екологічна геохімія. — 2007. — № 2 (7). — С. 3—60.
6. Саєт Ю.Е., Несвижская Н.И. Изучение форм нахождения элементов во вторичных ореолах. — М. : ВИЭМС, 1974. — 89 с.
7. Соловов А.П. Геохимические методы поисков месторождений полезных ископаемых. — М. : Недра, 1985. — 294 с.
8. Хартли Ф., Бергес К., Оллок Р. Равновесия в растворах / Пер. с англ. Н.В. Кольчевой. — М. : Мир, 1983. — 360 с.

Надійшла 28.04.2016

REFERENCES

1. Grigoryan, S.V. and Morozov, I.V. (1985), *Vtorichnie geohimicheskie oreoli pri poiskah skritogo orudeneniya*, Nauka, Moscow, 239 p.
2. Gurs'kiy, D.S., Yesypchuk, K.Yu., Kalinin, V.I., Kulish, Ye.O., Nechayev, S.V., Tretyakov, Yu.I. and Shumlyans'kyi, V.O. (2006), *Metalychni i nemetalychni korisny kopaliny Ukrainy*, in 2 t.: T. 1. *Metalychni korisni kopaliny*, in Shcherbak, M.P. and Bobrov, O.B. (eds), Tsentr Evropy, Kyiv-L'viv, Ukraine, 739 p.
3. Zhovinsky, E.Ya. and Kuraeva, I.V. (1987), *Geohimiya flora (pricladnoe znachenie)*, Nauk. dumka, Kyiv, 158 p.
4. Zhovinsky, E.Ya. and Kryuchenko, N.O. (2006), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 28 No 2, pp. 88-93.
5. Kryuchenko, N.O. (2007), *Poshukova ta ekologichna geohimiya*, No 2 (7), pp. 3-60.
6. Saet, Yu.E. and Nesvijskaya, N.I. (1974), *Izuchenie form nahojdeniya elementov vo vtorichnih oreolah*, VIEMS, Moscow, 89 p.
7. Solovov, A.P. (1985), *Geohimicheskie metodi poiskov mestorojdenii poleznh iskopaemih*, Nedra, Moscow, 294 p.
8. Hartli, F., Berges, K. and Olkok, R. (1983), *Ravnovesiya v rastvorah*, Translated by N.V., Kolychevoy, Mir, Moscow, 360 p.

Received 28.04.2016

Н.О. Крюченко¹, Э.Я. Жовинский¹, Е.А. Андреевская²

¹ Институт геохимии, минералогии и рудообразования
им. Н.П. Семенованко НАН Украины
03680, г. Киев-142, Украина, пр. Акад. Палладина, 34
E-mail: nataliya-kryuchenko@mail.ru; zhovinsky@ukr.net

² Гимназия № 109 им. Т.Г. Шевченко
01011, г. Киев, Украина, ул. П. Мирного, 24
E-mail: andrlena@yandex.ru

ФОРМЫ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ-ИНДИКАТОРОВ
В ПОВЕРХНОСТНЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ
НАД РУДОПРОЯВЛЕНИЯМИ ПОЛИМЕТАЛЛОВ

Изложены результаты математического и термодинамического моделирования существования различных форм химических элементов в растворах поверхностных отложений (грунтах) при разных кислотно-щелочных условиях. Определено, что преобладающая форма нахождения меди и свинца в зоне гипергенеза при pH < 6 — катионная (подвижная), для цинка эта форма характерна при pH < 7,5. В щелочных условиях преобладающие формы существования металлов в грунтовых растворах — нерастворимые карбонатная и гидроксильная. На примере Прутовского, Радионовского и Крутобалкинского рудопроявлений меди на территории Украинского щита установлено, что в слабощелочных условиях, когда подвижные формы рудного элемента (меди) не могут существовать, локальные солевые ореолы над рудопроявлениями образуют катионные формы других металлов (Zn, Pb и т. д.), что позволяет использовать их в таких физико-химических условиях как элементы-индикаторы. Разработана технология контрастирования солевых ореолов по подвижным катионным формам элементов-индикаторов. Их определение в почвенном растворе поверхностных отложений (оподзоленных, глинистых, обыкновенных черноземов) производится путем добавления 0,1н HCl до pH < 6. Определено, что наибольшее подкисление для определения элементов-индикаторов необходимо оподзоленным черноземам, поскольку им свойственно наличие органоминеральных коллоидов с высокой поглотительной способностью.

Ключевые слова: металлы, формы миграции, почвы, рудопроявления, элементы-индикаторы, кислотно-щелочные условия, солевые ореолы.

N.O. Kryuchenko¹, E.Ya. Zhovinsky¹, O.A. Andrievska²

¹ M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy
and Ore Formation of the NAS of Ukraine
34, Acad. Palladina Pr., Kyiv-142, Ukraine, 03680
E-mail: nataliya-kryuchenko@mail.ru; zhovinsky@ukr.net

² T.G. Shevchenko Gymnasium No 109
24, P. Mirnogo Str., Kyiv, Ukraine, 01011
E-mail: andriena@yandex.ru

THE FORMS OF CHEMICAL INDICATOR ELEMENTS OF SALT HALOS OF POLYMETALLIC ORE OCCURRENCES

The important problem in performing litho-geochemical search of ore occurrences of deep-seated polymetals is the revealing of indicator elements which form secondary salt halos in the surface deposits over the ore occurrence. Depending on physico-chemical conditions in the way of migration and peculiarities of the geochemical barrier, the indicator elements can exist in various forms and compounds. This depends on their mineral composition and acid-base conditions of the environment. Mobile forms of metals were determined using the atomic adsorption and ion-selective method. The forms of metal migration in the salt halos were computed with the help of *PHREEQC* program. The results of mathematical and thermodynamic modeling of existence of various forms of chemical elements in solutions of surface sediments (soil) in different acid-alkaline conditions. It has been determined that the predominant form of copper and lead in the supergene zone at $\text{pH} < 6$ are cationic (mobile), this form is characteristic of zinc at $\text{pH} < 7.5$. Carbonate and hydroxyl forms (which are insoluble) of metal existence in soil solutions are prevailing in alkaline conditions. It was established on the example of Prutivsky, Rodionivsky and Krutobalkinsky copper ore occurrences in the territory of the Ukrainian Shield, that in slightly alkaline environment, where mobile forms of ore elements (copper) cannot exist, the local salt halos over the ore occurrences can form cationic forms of other metals (Zn, Pb, etc.) that allows using the latter as indicator elements in such physical and chemical conditions. The technology of salt halo contrasting by mobile (cationic) forms of the indicator elements has been developed. They are determined in soil solutions of surface deposits (ashed, clay, ordinary black soil) by adding 0.1n HCl and creating acid conditions with $\text{pH} < 6$. It has been found that the highest acidification in determining the indicator elements is required for podsolized black soils, which are characterized by the presence of organomineral colloids with high absorptivity.

Keywords: metal, forms of migration, soil, ore occurrences, elements of the indicator, acid-alkaline conditions, salt halo.